

# Превращение аргентит–акантит в сульфиде серебра как переход беспорядок–порядок

С. И. Садовников<sup>1)</sup>, А. И. Гусев

Институт химии твердого тела Уральского отделения РАН, 620990 Екатеринбург, Россия

Поступила в редакцию 26 февраля 2019 г.

После переработки 18 марта 2019 г.

Принята к публикации 25 марта 2019 г.

Предложена альтернативная модель фазового превращения “кубический аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  – моноклинный акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ ” в сульфиде серебра как перехода беспорядок–порядок. Показано, что при понижении температуры ниже температуры перехода  $T_{\text{trans}}$  атомы S, равновероятно занимавшие узлы объемноцентрированной (оцк) неметаллической подрешетки аргентита, концентрируются на четырех узлах моноклинной неметаллической подрешетки, оставляя остальные узлы вакантными. Определен канал перехода беспорядок–порядок, включающий три сверхструктурных вектора звезд  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$ . Рассчитана функция распределения атомов серы в моноклинном акантите  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . Показано, что смещения атомов серы S искажают объемно-центрированную кубическую неметаллическую подрешетку аргентита, формируя моноклинную решетку, в которой атомы серебра находятся на достаточно больших расстояниях друг от друга и занимают свои кристаллографические позиции вероятностью, равной 1. Определена область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$  для модельной моноклинной упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ .

DOI: 10.1134/S0370274X19090078

Основными фазами сульфида серебра  $\text{Ag}_2\text{S}$  являются моноклинный (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантит  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  и объемноцентрированный кубический (пр. гр.  $Im\bar{3}m$ ) аргентит  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  [1, 2]. При охлаждении оцк аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ниже температуры 450 К происходит фазовый переход с образованием моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  [3, 4].

Согласно [5], структура акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  является результатом искажения оцк подрешетки атомов серы S в структуре аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$ . Действительно, элементарная ячейка моноклинного (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , предложенная в работе [5], имеет оси, которые можно представить как комбинации осей  $\mathbf{a}_{\text{bcc}}$ ,  $\mathbf{b}_{\text{bcc}}$  и  $\mathbf{c}_{\text{bcc}}$  элементарной ячейки оцк аргентита:  $\mathbf{a}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\text{bcc}} + \mathbf{b}_{\text{bcc}} - \mathbf{c}_{\text{bcc}})/2$ ,  $\mathbf{b}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\text{bcc}} - \mathbf{b}_{\text{bcc}})$  и  $\mathbf{c}_{P2_1/c} = 2\mathbf{c}_{\text{bcc}}$ .

В литературе превращение аргентита в акантит упоминается и рассматривается как переход от беспорядочного распределения атомов серебра в аргентите к упорядоченному распределению атомов Ag в акантите [6–8]. Никакого количественного описания этого превращения с точки зрения симметрии предложено не было.

Превращение аргентит–акантит сопровождается искажением оцк подрешетки атомов S до моноклин-

ной подрешетки и заметными смещениями атомов серы и серебра. Вероятно, именно из-за больших атомных смещений превращение оцк аргентита в низкотемпературный моноклинный акантит никогда не рассматривалось как упорядочение в неметаллической подрешетке.

В данной работе впервые обсуждается альтернативное рассмотрение превращения аргентит–акантит как перехода беспорядок–порядок в неметаллической подрешетке сульфида серебра с количественным симметричным описанием этого перехода.

Относительное содержание  $y$  атомов серы S, приходящееся на один атом серебра в аргентите  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\beta\text{-AgS}_{0.5}$ ), равно 0.5. На рисунке 1а с учетом соотношения осей акантита и аргентита показано положение моноклинной элементарной ячейки в базисной оцк неметаллической подрешетке. При понижении температуры ниже температуры перехода  $T_{\text{trans}}$  атомы S, равновероятно занимавшие узлы оцк неметаллической подрешетки аргентита, концентрируются на четырех узлах моноклинной неметаллической подрешетки, оставляя остальные узлы вакантными (рис. 1б). Это позволяет рассматривать образование моноклинной ячейки как упорядочение в оцк подрешетке атомов серы S. Без учета смещений модельная моноклинная упорядоченная фаза  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  принадлежит к пространственной группе  $P2/c$ . В соответ-

<sup>1)</sup>e-mail: sadovnikov@ihim.uran.ru

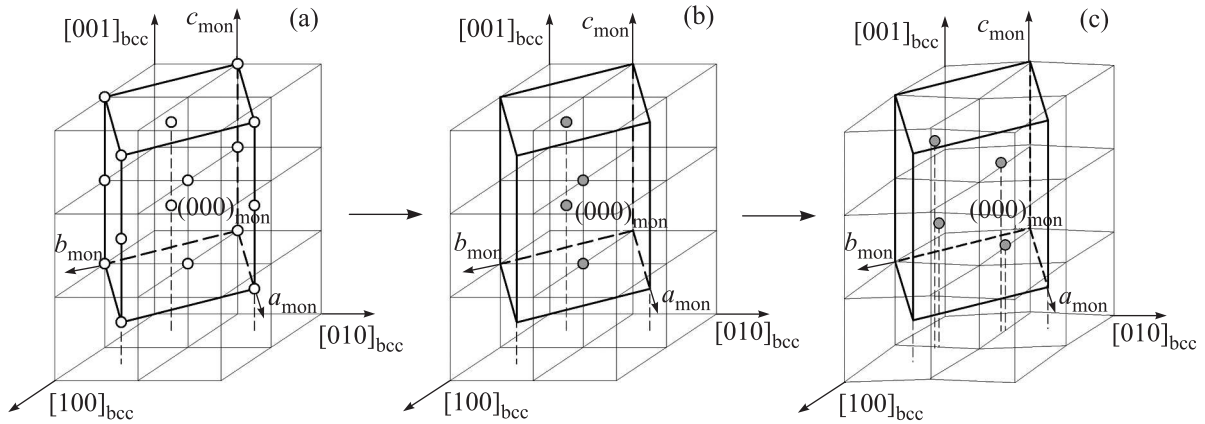


Рис. 1. Положение моноклинной элементарной ячейки акантита в оцк неметаллической подрешетке аргентита (показаны только атомы серы S). (а) – Контуры моноклинной элементарной ячейки акантита. (б) – Модельная моноклинная (пр. гр.  $P2/c$ ) элементарная ячейка упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ . (с) – Моноклинная (пр. гр.  $P2_1/c$ ) элементарная ячейка акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  с учетом смещений атомов S в искаженной неметаллической подрешетке аргентита. Светлый кружок – атомы S, равновероятно занимающие узлы моноклинной элементарной ячейки; темный кружок – атомы S в моноклинной элементарной ячейке упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$

ствии с [9–12] сверхструктура  $\text{Ag}_2\text{S}$  имеет общую для всех известных сверхструктур формулу  $\text{M}_{2t}\text{X}_{2t-1}$ , в которой в рассматриваемом случае  $\text{M} = \text{Ag}$ ,  $\text{X} = \text{S}$  и  $t = 1$ .

Структуру упорядоченных фаз удобно описывать функцией распределения  $n(\mathbf{r})$ , которая является вероятностью обнаружения атома данного сорта на узле  $r = (x_1, y_1, z_1)$  упорядочивающейся решетки Изинга. В случае оцк аргентита решеткой Изинга, в которой происходит упорядочение, является нематаллическая оцк подрешетка. Отклонение вероятности  $n(\mathbf{r})$  от ее значения в случае неупорядоченного распределения можно представить суперпозицией нескольких плоских концентрационных волн [13]. Волновыми векторами этих волн являются сверхструктурные векторы, образующие канал перехода беспорядок–порядок [9–11]. В методе статических концентрационных волн [13] функция распределения  $n(\mathbf{r})$  имеет вид

$$\begin{aligned}
 n(\mathbf{r}) &= y + \frac{1}{2} \sum_s \sum_{j \in s} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \\
 &\quad + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \\
 &\equiv y + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \sum_{j \in s} [\exp(\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \\
 &\quad + \gamma^*(\mathbf{k}_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \\
 &\equiv y + \frac{1}{2} \sum_s \eta_s \gamma_s \sum_{j \in s} [a_s^{(j)} \cos(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + b_s^{(j)} \sin(\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})],
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

где  $y$  – относительная концентрация атомов данного сорта в упорядочивающейся подрешетке; величина  $\frac{1}{2} \eta_s \gamma_s [\exp(i\varphi_s^{(j)}) \exp(i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r}) + \exp(-i\varphi_s^{(j)}) \exp(-i\mathbf{k}_s^{(j)} \mathbf{r})] \equiv \Delta(\mathbf{k}_s^{(j)}, \mathbf{r})$  есть стоячая плоская статическая концентрационная волна, порождаемая сверхструктурным вектором  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  звезды  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s$  – параметр дальнего порядка, соответствующий звезде  $\{\mathbf{k}_s\}$ ;  $\eta_s \gamma_s$  и  $\varphi_s^{(j)}$  – амплитуда и фазовый сдвиг концентрационной волны, соответственно. Коэффициенты  $\gamma_s$  и  $\gamma(\mathbf{k}_s^{(j)}) = \gamma_s \exp(i\varphi_s^{(j)})$  учитывают симметрию кристалла и выбираются так, чтобы полностью упорядоченному кристаллу стехиометрического состава соответствовали параметры дальнего порядка, равные единице. Общее число значений, принимаемых функцией распределения, на единицу больше числа параметров дальнего порядка. На узлах  $\mathbf{r}$ , расположенных в кристаллографически эквивалентных позициях, функция распределения  $n(\mathbf{r})$  при равенстве параметров дальнего порядка  $\eta_s$  принимает одно и то же значение. Суммирование в (1) ведется только по неэквивалентным сверхструктурным векторам первой зоны Бриллюэна.

Для проведения симметричного анализа и расчета функции распределения атомов серы в моноклинной упорядоченной фазе нужно перейти к обратной решетке этой фазы и найти канал структурного фазового перехода беспорядок–порядок. Согласно [2, 5], векторы трансляции элементарной ячейки идеальной моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  в базисной решетке с оцк структурой имеют вид

$\mathbf{a}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\text{bcc}} + \mathbf{b}_{\text{bcc}} - \mathbf{c}_{\text{bcc}})/2 = \{1/2\ 1/2\ -1/2\}_{\text{bcc}}$ ,  
 $\mathbf{b}_{P2_1/c} = (\mathbf{a}_{\text{bcc}} - \mathbf{b}_{\text{bcc}}) = \{1\ -1\ 0\}_{\text{bcc}}$  и  $\mathbf{c}_{P2_1/c} = 2\mathbf{c}_{\text{bcc}} = \{0\ 0\ 2\}_{\text{bcc}}$  (см. рис. 1а). Базисные векторы  $\mathbf{b}_i^*$  ( $\mathbf{b}_1^* \equiv \mathbf{a}_{P2_1/c}^*$ ,  $\mathbf{b}_2^* \equiv \mathbf{b}_{P2_1/c}^*$ ,  $\mathbf{b}_3^* \equiv \mathbf{c}_{P2_1/c}^*$ ) обратной решетки определяются через трансляционные векторы  $\mathbf{a}_i$  ( $\mathbf{a}_1 \equiv \mathbf{a}_{P2_1/c}$ ,  $\mathbf{a}_2 \equiv \mathbf{b}_{P2_1/c}$ ,  $\mathbf{a}_3 \equiv \mathbf{c}_{P2_1/c}$ ) элементарной ячейки по обычной формуле  $\mathbf{b}_i^* = 2\pi \frac{\mathbf{a}_j \times \mathbf{a}_k}{\mathbf{a}_1 \cdot (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}$ , где  $i, j, k = 1, 2, 3$ . Согласно выполненному расчету, векторы обратной решетки моноклинного акантита  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  равны  $\mathbf{a}^* = \{1\ 1\ 0\}$ ,  $\mathbf{b}^* = \{-1/2\ -1/2\ 0\}$  и  $\mathbf{c}^* = \{1/4\ 1/4\ 1/2\}$  в единицах  $2\pi/a$ . Комбинирование и трансляция этих векторов показали, что в первой зоне Бриллюэна базисной объемно-центрированной кубической нематаллической подрешетки, имеющей форму ромбодекаэдра, находятся три неэквивалентных сверхструктурных вектора. Один сверхструктурный вектор  $\mathbf{k}_9^{(1)} = \mathbf{b}_3/2 = (1/2, 1/2, 0)$  принадлежит 6-лучевой лифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$  с элементами-представителями симметрии  $h_1, h_2, h_5, h_6, h_9$  и  $h_{11}$ , и два вектора  $\mathbf{k}_4^{(1)} = \mu\mathbf{b}_3 = (1/4, 1/4, 0)$  и  $\mathbf{k}_4^{(2)} = \mu(\mathbf{b}_2 - \mathbf{b}_1) = (1/4, -1/4, 0)$  принадлежат 12-лучевой нелифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_4\}$  с текущим параметром  $\mu_4 = 1/4$  и элементами симметрии  $h_1, h_2, h_5, h_6, h_9, h_{11}, h_{25}, h_{26}, h_{29}, h_{30}, h_{33}$  и  $h_{35}$  (здесь и далее нумерация и описание звезд  $\{\mathbf{k}_s\}$  волновых векторов и их лучей  $\mathbf{k}_s^{(j)}$  даны в соответствии с [14];  $\mathbf{b}_1 = (0, 1, 1)$ ,  $\mathbf{b}_2 = (1, 0, 1)$  и  $\mathbf{b}_3 = (1, 1, 0)$  – структурные векторы обратной решетки базисной оцк решетки в единицах  $2\pi/a$ ; поворотные элементы симметрии  $h_i$  кубической группы в матричном виде описаны в [9–11, 15]). Эти 3 сверхструктурных вектора входят в канал фазового перехода, связанный с образованием обсуждаемой моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) сверхструктуры  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  (рис. 2).

С учетом (1) и найденного канала перехода функция распределения атомов серы в моноклинном (пр. гр.  $P2_1/c$ ) модельном сульфиде серебра  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$ ) зависит от двух параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$ , соответствующих звездам  $\{\mathbf{k}_9\}$  и  $\{\mathbf{k}_4\}$ , и имеет вид

$$n(x_1, y_1, z_1) = y + (\eta_9/2) \cos[\pi(x_1 + y_1)] + \eta_4 \cos[\pi(x_1 + y_1)/2] + \cos[\pi(x_1 - y_1)/2]. \quad (2)$$

Функция распределения (2), описывающая моноклинную фазу сульфида серебра, на всех узлах базисной нематаллической оцк подрешетки принимает три разных значения  $n_1, n_2$  и  $n_3$  (табл. 1). Это означает, что нематаллическая подрешетка оцк аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  при описываемом упорядочении разбивается на три неэквивалентные подрешетки, отличаю-

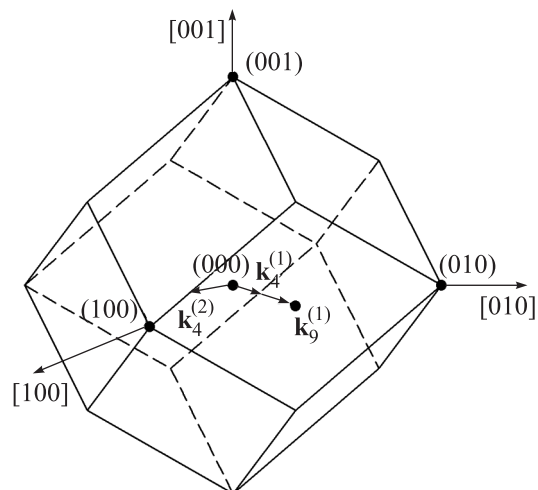


Рис. 2. Сверхструктурные векторы обратной решетки модельной моноклинной (пр. гр.  $P2_1/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$ , входящие в канал фазового перехода беспорядок–порядок, и их положение в первой зоне Бриллюэна оцк решетки

щиеся вероятностями  $n_1, n_2$  и  $n_3$  заполнения их узлов атомами S. Для идеальной моноклинной упорядоченной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$  в функции распределения (2) величина  $y$ , т.е. относительное содержание атомов серы, равна  $1/2$ , и параметры  $\eta_9 = \eta_4 = 1$ . В соответствии с этим функция распределения (2) в идеальной упорядоченной фазе  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  ( $\text{AgS}_{0.5}$ ) вырождается и принимает два значения: 0 на вакантных узлах и 1 на узлах, занятых атомами S.

Точечная группа симметрии  $2/m(C_{2h})$  моноклинной фазы  $\alpha\text{-Ag}_2\text{S}$  включает 4 элемента симметрии  $h_1, h_4, h_{25}$  и  $h_{28}$ , а в точечную группу  $m\bar{3}m(O_h)$  оцк аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  входят все 48 элементов симметрии  $h_1-h_{48}$  кубической группы [9–11, 14], поэтому поворотное снижение симметрии равно 12. Понижение трансляционной симметрии соответствует относительному увеличению объема элементарной ячейки при переходе из неупорядоченного состояния в упорядоченное и в данном случае равно 2. Общее понижение симметрии  $N$  есть произведение поворотного понижения симметрии на понижение трансляционной симметрии. С учетом этого при переходе аргентита в акантит общее понижение симметрии  $N = 24$ .

По высокотемпературным рентгеновским данным [16, 17], в элементарной ячейке оцк аргентита  $\beta\text{-Ag}_2\text{S}$  четыре атома Ag статистически распределены по 54 позициям  $6(b)$  и  $48(j)$  с вероятностями заполнения  $\sim 0.0978$  и  $\sim 0.0711$ . В решетке аргентита возможные расстояния между атомами серебра слишком малы

**Таблица 1.** Размещение атомов S в моноклинной фазе  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S (AgS<sub>0.5</sub>):  $\mathbf{a}_{P2_1/c} = \{1/2\ 1/2 - 1/2\}_{\text{bcc}}$ ,  $\mathbf{b}_{P2_1/c} = \{1 - 10\}_{\text{bcc}}$ ,  $\mathbf{c}_{P2_1/c} = \{002\}_{\text{bcc}}$

Атом	Позиция и кратность	Атомные координаты в базисной оцк неметаллической подрешетке аргентита (по рис. 1)			Атомные координаты в идеальной упорядоченной моноклинной фазе без атомных смещений (пр. гр. $P2_1/c$ )			Значения функции распределения $n(x_1, y_1, z_1)$	Атомные координаты в моноклинной фазе $\alpha$ -Ag <sub>2</sub> S с учетом атомных смещений (пр. гр. $P2_1/c$ )		
		$x/a_{\text{bcc}}$	$y/a_{\text{bcc}}$	$z/a_{\text{bcc}}$	$x/a_{\text{mon}}$	$y/b_{\text{mon}}$	$z/c_{\text{mon}}$		$x_{1d\text{mon}}$	$y_{1d\text{mon}}$	$z_{1d\text{mon}}$
S (вакансия)	2(a)	0	1	1	0	0	0	$n_1 = y - \eta_9/2$			
		0	1	2	0	0	1/2	$n_1 = y - \eta_9/2$			
S	2(e)	1	1	1	1	1/2	1/4	$n_2 = y + \eta_9/2$	0.492	0.234	0.132
		1/2	1/2	3/2	0	1/2	1/4	$n_3 = y - \eta_9/2 + \eta_4$	0.508	0.734	0.368

для того, чтобы позиции 6(b) и 48(j) были заняты атомами Ag с вероятностью, равной 1.

При переходе аргентита  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S в акантит  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S перераспределение атомов S из кристаллографических позиций (a) оцк аргентита в позиции (e) моноклинного акантита сопровождается смещениями этих атомов (рис. 1c). В таблице 1 приведены экспериментальные координаты атомов серы S в моноклинном (пр. гр.  $P2_1/c$ ) акантите  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S по данным [5, 18]. Видно, что в реальном моноклинном акантите по сравнению с модельной упорядоченной фазой наблюдаются заметные смещения атомов серы. Благодаря смещениям атомы Ag в акантите  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S находятся на достаточно больших (больше, чем в аргентите) расстояниях друг от друга и занимают позиции 4(e) акантита с вероятностью, равной 1.

Для определения функции распределения атомов S с учетом атомных смещений нужно перейти от моноклинных координат  $x_{1d\text{mon}}$ ,  $y_{1d\text{mon}}$ ,  $z_{1d\text{mon}}$  (табл. 1) к кубическим координатам решетки Изинга с учетом смещений. Это можно сделать с помощью трансформационных соотношений  $x_{\text{cub}} = x_{\text{mon}}/2 + y_{\text{mon}}$ ,  $y_{\text{cub}} = x_{\text{mon}}/2 - y_{\text{mon}} + 1$ ,  $z_{\text{cub}} = -x_{\text{mon}}/2 + 2z_{\text{mon}} + 1$ . В результате функцию распределения атомов S в моноклинном акантите с учетом смещений можно записать в виде

$$n(x_{1d}, y_{1d}, z_{1d}) = y + (\eta_9/2) \cos[\pi(x_1 + y_1)] + \eta_4 \{ \cos[\pi(x_1 + y_1)/2] + \cos[\pi(x_1 - y_1)/2] \}, \quad (3)$$

где  $x_{1d} = x_1 + \Delta x_1$ ,  $y_{1d} = y_1 + \Delta y_1$ ,  $z_{1d} = z_1 + \Delta z_1$  – координаты решетки Изинга с учетом смещений  $\Delta x_1$ ,  $\Delta y_1$ ,  $\Delta z_1$ . Использование трансформационных соотношений позволяет оценить величину относительных смещений  $\Delta x_1$ ,  $\Delta y_1$ ,  $\Delta z_1$ . Например, для атома S с моноклинными координатами  $(0.492\ 0.234\ 0.132)_{\text{mon}}$  (табл. 1) рассчитанные относи-

тельные смещения составляют  $\Delta x_1 = 0.082$ ,  $\Delta y_1 = 0.020$  и  $\Delta z_1 = 0.018$ . Смещения других атомов серы примерно такие же по абсолютной величине.

Образование моноклинной фазы  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S, рассматриваемое как упорядочение в неметаллической подрешетке, происходит с искажением симметрии по лифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_9\}$  и нелифшицевской звезде  $\{\mathbf{k}_4\}$ . Наличие в канале перехода лучей нелифшицевской звезды означает, что превращение “аргентит  $\beta$ -Ag<sub>2</sub>S – акантит  $\alpha$ -Ag<sub>2</sub>S” не удовлетворяет теоретико-групповому критерию Ландау для фазовых переходов второго рода и реализуется по механизму перехода первого рода. Это согласуется с экспериментальными данными [1–3, 16, 17, 19].

Функция распределения  $n(\mathbf{r})$  по своему смыслу является вероятностью и в общем случае может принимать значения от нуля до единицы в зависимости от состава упорядочивающейся фазы,  $y$ . Параметры дальнего порядка зависят от типа образующей сверхструктуры  $M_{2t}X_{2t-1}$  и состава упорядочивающейся фазы. Согласно [9–11], для любого параметра порядка выполняется условие

$$0 \leq \eta_s \leq m^*, \quad (4)$$

где  $m^* = 2t(1 - y)$ , если  $y \geq (2t - 1)/2t$  и  $m^* = 2ty/(2t - 1)$ , если  $y < (2t - 1)/2t$ .

Условие (4) определяет одномерные области допустимых значений параметров дальнего порядка для сверхструктур, которые описываются одним параметром  $\eta$ . В упорядоченных фазах, описываемые несколькими параметрами дальнего порядка, возникают физические ограничения на величину параметров  $\eta$ , связанные с тем, что вероятность заполнения любого узла (или значение функции распределения  $n(\mathbf{r})$ ) не может быть меньше 0 или больше 1. С учетом значений  $n_1$ ,  $n_2$  и  $n_3$  (см. табл. 1), принимаемых функцией распределения (2), и накладываемых на

них ограничений, область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$  для модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  определяется условиями

$$\left. \begin{aligned} -m^* \leq -\eta_9 + 2\eta_4 \leq m^* \\ 0 \leq \eta_9 \leq m^* \end{aligned} \right\}. \quad (5)$$

Область допустимых значений параметров  $\eta_9(y)$  и  $\eta_4(y)$  для модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  показана на рис. 3. В суль-

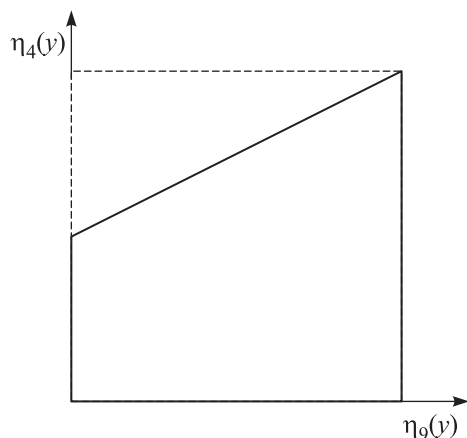


Рис. 3. Двумерная область допустимых значений параметров дальнего порядка  $\eta_9$  и  $\eta_4$  для модельной моноклинной (пр. гр.  $P2/c$ ) упорядоченной фазы  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$

фиде серебра с фиксированным относительным содержанием  $y = 0.5$  атомов S и  $t = 1$ ,  $m^* = 1$ . Из рисунка 3 видно, что максимальная степень упорядочения достигается при равных параметрах дальнего порядка  $\eta_9 = \eta_4 = 1$ . В этом случае функция распределения атомов серы принимает два значения 0 и 1, что соответствует отсутствию атомов S в вершинах моноклинной элементарной ячейки и размещению атомов S только на позициях типа  $(e)$  внутри элементарной ячейки (см. рис. 2b, c).

В целом симметричный анализ кристаллических структур оцк аргентита  $\beta$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  и моноклинного акантита  $\alpha$ - $\text{Ag}_2\text{S}$  показывает возможность альтернативного рассмотрения превращения между этими фазами как перехода беспорядок–порядок в неметаллической подрешетке, усложненного статическими атомными смещениями.

1. R. C. Sharma and Y. A. Chang, Bull. Alloy Phase Diagrams **7**, 263 (1986).
2. S. I. Sadovnikov, A. A. Rempel, and A. I. Gusev, *Nanostructured Lead, Cadmium and Silver Sulfides: Structure, Nonstoichiometry and Properties*, Springer Intern. Publ. AG, Cham–Heidelberg (2018), 331 p.
3. W. T. Thompson and S. N. Flengas, Can. J. Chem. **49**, 1550 (1971).
4. А. И. Гусев, С. И. Садовников, ФТП **50**, 694 (2016).
5. R. Sadanaga and S. Sueno, Mineralog. J. Japan. **5**, 124 (1967).
6. J. B. Boyce and B. A. Huberman, Phys. Rep. **51**, 189 (1979).
7. K. Honma and K. Iida, J. Phys. Soc. Jpn. **56**, 1828 (1987).
8. O. Alekperov, Z. Jahangirli, and R. Paucar, Phys. Stat. Sol. (b) **253**, 1 (2016).
9. A. I. Gusev, A. A. Rempel, and A. J. Magerl, *Disorder and Order in Strongly Nonstoichiometric Compounds: Transition Metal Carbides, Nitrides and Oxides*, Springer, Berlin (2001), 607 p.
10. А. И. Гусев, *Нестехиометрия, беспорядок, ближний и дальний порядок в твердом теле*, Физматлит, М. (2007), 856 с.
11. А. А. Рempel, А. И. Гусев, *Нестехиометрия в твердом теле*, Физматлит, М. (2018), 640 с.
12. A. I. Gusev and A. A. Rempel, Phys. Stat. Sol. (a) **135**, 15 (1993).
13. А. Г. Хачатурян, *Теория фазовых превращений и структура твердых растворов*, Наука, М. (1974), 384 с.
14. О. В. Ковалев, *Неприводимые и индуцированные представления и копредставления федоровских групп*, Наука, М. (1986), 368 с.
15. Ю. А. Изюмов, В. Е. Найш, Р. П. Озеров, *Нейтроннография магнетиков*, Атомиздат, М. (1981), 312 с.
16. T. Blanton, S. Misture, N. Dontula, and S. Zdziszynski, Powder Diffraction **26**, 110 (2011).
17. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Phys. Chem. Chem. Phys. **17**, 20495 (2015).
18. S. I. Sadovnikov, A. I. Gusev, and A. A. Rempel, Superlatt. Microstr. **83**, 35 (2015).
19. F. Grønvold and E. F. Westrum, J. Chem. Therm. **18**, 381 (1986).